Ueber das

Nicotenylamidoxim

und Abkömmlinge desselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ROSTOCK

vorgelegt von

Leopold Michaelis.

Berlin 1891
Druck von H. Sternberg
Markusstr. 18.

Ueber das

Nicotenylamidoxim

und Abkömmlinge desselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ROSTOCK

vorgelegt von

Leopold Michaelis.

Berlin 1891
Druck von H. Sternberg
Markusstr. 18.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0157

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Ueber das Nicotenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

Bei der Ausführung des practischen Theiles meiner Arbeit diente mir als Ausgangsmaterial β-Cyanpyridin, das Nitril der β-Pyridinmonocarbonsäure oder Nicotinsäure; vorher werde ich daher eine kurze Darstellung des Pyridins und seiner drei isomeren Monocarbonsäuren geben.

Anderson[1]) war der erste, welchem es gelang, ein Glied der Pyridinreihe, nämlich das Picolin, zu isoliren. In seinen weiteren Arbeiten[2]), bei welchen ihm das bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins im Grossen gewonnene Knochenöl (Bone-oil) als Ausgangsmaterial diente, gelang es ihm, das Pyridin[3]) darzustellen und es in seinen Salzen und Doppelverbindungen zu characterisiren. Er gab als Siedepunkt für dasselbe 116,7° an.

Weitere Forschungen im Gebiete der Pyridinbasen machte C. Greville Williams[4]). Er untersuchte die

---

[1]) Anderson. Ann. Chem. Pharm. 60,93.
[2]) Derselbe. Ibid. 70,32.
[3]) Derselbe. Ibid. 105,336.
[4]) C. Greville Williams Jahresb. (1854) 492.

flüchtigen Basen, welche sich bei der trockenen Destillation des bituminösen Schiefers von Dorsetshire bilden. Aus dem erhaltenen Oel schied er die Basen Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin und Parvolin ab.

A. H. Church und E. Owen[5]) haben irischen Torf bei möglichst niederer Temperatur destillirt und das so erhaltene Oel wiederholt sorgfältig gereinigt. In dem bei weitem grössten Theil, welcher bei 95—100° überging, fanden sie eine neue, Cespitin genannte Base, die den Siedepunkt des Amylamins besass und damit isomer ist. Ausser Cespitin war noch deutlich nachweisbar vorhanden Pyridin, Picolin, Lutidin und Collidin.

Aus der sogenannten Reinigungsschwefelsäure des Steinkohlentheers gewannen H. Goldschmidt und E. J. Constam[6]), nachdem sie dieselbe durch Einleiten von Wasserdampf von den beigemengten Kohlenwasserstoffen befreit hatten, die zwischen 92 und 200° flüchtigen Basen.

Aus dem unter 100° übergehenden Theile, einer Verbindung von Pyridin mit drei Mol. Wasser gewannen sie durch Behandlung mit Kali bei 114—115° siedendes Pyridin.

Die beiden Forscher sind der Ansicht, dass diese Verbindung des Pyridins mit drei Mol. Wasser mit dem oben erwähnten, von Church und Owen unter den Destillationsprodukten des irischen Torfes gefundenen Cespitin identisch sei.

---

[5]) A. H. Church und E. Owen. Jahresb. (1860) 13,359.

[6]) H. Goldschmidt und E. J. Constam. Ber. chem. Ges. 16,2976 und 20,128.

H. Ost[7]) isolirte aus dem rohen Ammoniak des Gaswassers das Pyridin.

In geringen Mengen wies es L. Haitinger[8]) bei der Destillation des rohen Amylalkohols nach.

Ferner fanden es A. Gautier und Etard[9]) unter den Fäulnissprodukten von Fischfleisch.

Auch im Tabaksrauch sind von Vohl und Eulenburg[10]) Pyridinbasen nachgewiesen worden.

In mehr oder weniger grossen Mengen entsteht Pyridin bei gewissen Zersetzungen vieler Alkaloïde, als deren Stammsubstanz es dadurch erkannt worden ist.

So erhielt Huber[11]) aus Nicotin durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Säure $C_6H_5NO_2$, die er zuerst für eine Amidosäure hielt, später aber als eine Pyridincarbonsäure erkannte.

Dieselbe Säure erhielt Weidel[12]) durch Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure, Laiblin[13]) mit übermangansaurem Kalium. Durch Destillation mit Kalk entsteht Pyridin.

Aus Berberin hat Weidel[14]) eine Pyridintricarbonsäure, die Berberonsäure dargestellt, welche bei der trockenen Destillation des Kalksalzes mit überschüssigem Aetzkalk Pyridin liefert. Die Bildung kann nach der Gleichung vor sich gehen:

$$C_8H_5NO_6 = 3CO_2 + C_5H_5N.$$

---

[7]) H. Ost. Journ. pract. Chem. [2] 28,271.
[8]) L. Haitinger. Monatshefte. 1882,688.
[9]) A. Gautier und Étard. Compt. rend. (1882) 94,1598.
[10]) Vohl und Eulenburg. Arch. Pharm. [2] 147,130.
[11]) Huber. Ber. chem. Ges. 3,849. Ann. Chem. Pharm. 141,271.
[12]) Weidel. Ann. Chem. Pharm. 165,328.
[13]) Laiblin. Ber. chem. Ges. 10,2136.
[14]) Weidel. Ibid. 12,410.

Mayer und Wright[15]) haben gefunden, das Hydrochlorate von Morphinabkömmlingen allmählig auf 150—160° erhitzt, zerfallen und mit Kalihydrat versetzt und destillirt, kleine Mengen von Methylamin und Pyridin geben.

Das Piperidin, ein hexahydrirtes Pyridin, welches durch Spaltung des aus dem Pfeffer dargestellten Alkaloïds Piperin erhalten wird, kann durch Oxydation mittelst conc. Schwefelsäure bei 300° in Pyridin übergehen[16]), und umgekehrt, durch Wasserstoffzufuhr das letztere in jenes.

Aus Cinchonin, einem Alkaloïd der Chinarinde, erhielten H. Weidel und K. Hazura[17]) geringe Mengen Pyridin.

Ladenburg[18]) gewann es einmal bei der Oxydation von Tropin mit Silberoxyd.

E. von Gerichten[19]) fand, dass durch Erhitzen von Bromtarkonin mit Natronkalk Pyridin gebildet wird, und dass alle aus Bromtarkonin dargestellten Körper dasselbe geben.

Erhitzt man salzsaures Pyridinbetaïn[20]) auf 205°, so zerfällt es unter stürmischer Gasentwickelung in Kohlensäure, Chlormethyl und Pyridin:

$$C_5H_5N \left\langle \begin{array}{l} CH_2CO \\ \quad\;\; | \\ \text{———}O \end{array} \right. HCl = CO_2 + CH_3Cl + C_5H_5N.$$

---

[15]) Mayer und Wright. Ber. chem. Ges. 6,829.

[16]) W. Königs. Ber. chem. Ges. 12,2341. Leo Hoffmann und W. Königs. Ibid. 16,735.

[17]) H. Weidel und K. Hazura. Monatshefte III, (1882) 750.

[18]) Ladenburg. Ber. chem. Ges. 14,227.

[19]) E. von Gerichten. Ber. chem. Ges. 14,310.

[20]) Derselbe. Ibid. 15,1251.

Bei der Destillation von Pyridinsulfonsäure[21]) und nach Versetzen des Destillats mit conc. Kalilauge entsteht ein Oel, welches zu zwei Drittel aus Pyridin besteht.

Man erhält es auch bei der Destillation von Oxypyridin mit Zinkstaub[22]).

Ein gutes Material zur Darstellung von Pyridin bilden alle Pyridincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk unter Abspaltung von Kohlensäure.

Zur fabrikmässigen Darstellung[23]) des Pyridins und seiner Homologen wird der dicke, braunschwarze, aus sorgfältig entfetteten Knochen gewonnene Theer destillirt und das übergehende Oel mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Das hierbei mitgelöste Pyrrol wird durch anhaltendes Kochen der schwefelsauren Lösung theils verflüchtigt, theils verharzt. Aus der von dem Ausgeschiedenen abgegossenen Flüssigkeit werden mit conc. Natronlauge die Pyridinbasen abgeschieden. Durch Kochen mit festem Aetznatron werden sie getrocknet und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Pyridin, eine vollkommen wasserhelle Flüssigkeit, von scharfem, widerlichen Geruch und brennendem Geschmack, ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Es ist eine starke Base und bläut rothes Lacmuspapier. Sein Siedepunkt liegt nach Anderson bei 116,7°.

Es ist giftig[24]) und wirkt in kleinen Mengen

---

[21]) T. Leone und L. Oliveri. Ber. chem. Ges. 18 (Refer.) 664.
[22]) A. Lieben und L. Haitinger, Monatshefte IV. 1884,75.
[23]) Weidel. Ber. chem. Ges. 12,1989.
[24]) Ramsay. Ber. chem. Ges. 10,736.

schlaferregend. Seine Jodalkylverbindungen wirken reizend auf das Gehirn und lähmend auf die Extremitäten.

Die künstliche Darstellung des Pyridins ist E. Th. Chapman und M. H. Smith[25]) gelungen, indem sie einen Ueberschuss von vollkommen entwässertem Amylnitrat auf wasserfreie Phosphorsäure einwirken liessen. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_5H_{11}NO_3 = C_5H_5N + 3H_2O.$$

Die Ausbeute ist allerdings nur eine sehr geringe, das Hauptprodukt bildet eine pechartige, dunkelbraune Substanz.

Eine glatte Synthese[26]) des Pyridins findet statt, wenn Pentamethylendiaminchlorhydrat einer raschen Destillation unterworfen wird, wobei Piperidin entsteht:

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2-CH_2-NH_2 \\ CH_2-CH_2-NH_2 \end{matrix} + HCl$$

$$= NH_4Cl + CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdots CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH.$$

Das Piperidin wird dann, wie oben erwähnt, durch Abspaltung von sechs Atomen Wasserstoff in Pyridin verwandelt.

W. H. Perkin[27]) erhielt durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Azodinaphthyldiamin vier Basen: Naphthylamin, Naphthyldiamin, Ammoniak und Pyridin. Letztere wurde aus den Mutterlaugen der salzsauren Salze der beiden erstgenannten Basen durch Destillation mit überschüssigem Aetzkali abgeschieden.

---

[25]) E. Th. Chapman und M. H. Smith. Ann. Chem. Pharm. 1868. Suppl. Bd. 6,329.

[26]) Ladenburg. Ber. chem. Ges. 18,3100.

[27]) W. H. Perkin. Ann Chem. Pharm. 137.359.

Analog der Berthelot'schen Benzolsynthese stellte Ramsay[28]) das Pyridin dar, indem er Acetylen und Cyanwasserstoff durch ein glühendes Rohr leitete.

Interessant ist die Bildung von Chlor- und Brompyridin aus Pyrrol insofern, als letzteres in eine Base mit einem Kohlenstoffatom mehr verwandelt wird. Ciamician und Silber[29]) haben Chloroform oder Bromoform auf Pyrrolkalium einwirken lassen und Monochlor- resp. Monobrompyridin erhalten:

$$C_4H_4NH + NaOH + CHCl_3 = C_5H_4ClN + 2NaCl + 2H_2O.$$

Durch Reduction des Monobrompyridins entsteht, wie sie schon früher[30]) beobachtet haben, direct Pyridin.

Bromoform und Chloroform wirken aber nicht nur auf die Kalium- und Natriumverbindungen des Pyrrols, sondern auch in gleichem Sinne auf das Pyrrol selbst bei Gegenwart von Kalium- oder Natriumalkoholat.

Auch lässt sich Pyrrol direct in Pyridin überführen. So ist es Dennstedt und Zimmermann[31]) gelungen, durch Einwirkenlassen von Methylenjodid auf Pyrrol und Natriumalkoholat zum Pyridin zu gelangen:

$$C_4H_4NH + 2NaOH + CH_2J_2 = C_5H_5N + NaJ + 2H_2O.$$

Die früher von Ciamician und Dennstedt[32]) analog gemachten Versuche mit Methylenchlorid sind erfolglos geblieben.

Ferner entsteht Pyridin, wenn man Aethylallyl-

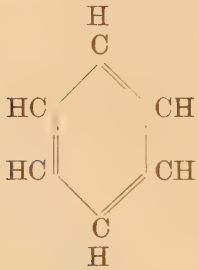
---

[28]) Ramsay. Ber. chem. Ges. 10,736.
[29]) Ciamician und Silber. Ber. chem. Ges. 18,723.
[30]) Dieselben. Ber. chem. Ges. 15,1172.
[31]) Dennstedt und Zimmermann. Ber. chem. Ges. 18,3316.
[32]) Ciamician und Dennstedt. Ber. chem. Ges. 14,1161.

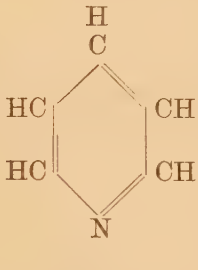
amin über auf 400—500° erhitzte Bleiglätte streichen lässt[33]) und beim Durchleiten von Ammoniak und Alkoholdämpfen durch ein glühendes Rohr[34]).

Was die Constitution des Pyridins anbetrifft, so sind verschiedene Formeln aufgestellt worden.

Zu der von Körner im Jahre 1869 zuerst ausgesprochenen Ansicht, das Pyridin enthalte eine ringförmige Bindung der Atome und sei als Benzol aufzufassen, in welchem eine Methingruppe durch ein Atom Stickstoff ersetzt sei, bekannte sich auch Dewar[35]). Diese Hypothese wird durch folgende Formel zur Anschauung gebracht:

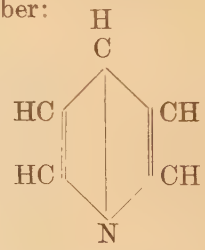


Benzol



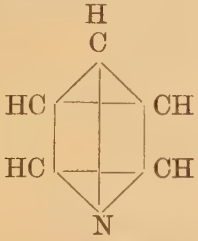
Pyridin

Dieser Körner'schen Formel stellte später Riedel[36]) die folgende, der Dewar'schen Benzolformel entsprechende gegenüber:



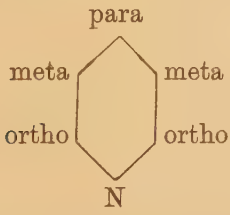
[33]) Königs. Ber. chem. Ges. 12,2341.
[34]) Monari. Jahresberichte. 1884,924.
[35]) Dewar. Jahresb. 1871,754. Zeitschrift 1871,117.
[36]) Riedel. Ber. chem. Ges. 16,1609.

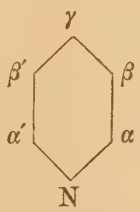
Ciamician und Dennstedt[37]) haben ferner noch eine dritte Pyridinformel aufgestellt, die sie jedoch bald wieder verlassen haben:



Welche von den beiden erstgenannten Formeln dem Pyridin wirklich zu Grunde liegt, ist bis jetzt noch nicht entschieden worden. Die erstere, analog dem Benzol construirte, hat sich jedoch fast allgemein Geltung verschafft.

Die verschiedenen Stellungen im Pyridinkern in Beziehung auf den Stickstoff werden entweder durch ortho — meta — und para —, wie beim Benzol, oder durch α, β, γ, α' β' im Sinne des folgenden Schemas bezeichnet:





Die Anzahl der Derirate des Pyridins ist eine so überaus grosse, dass es mich von meinem Thema zu weit ablenken würde, dieselben hier anzuführen. Ich werde daher im Folgenden mich darauf beschränken, die drei isomeren Monocarbonsäuren des Pyridins kurz abzuhandeln.

---

[37]) Ciamician und Dennstedt. Ber. chem. Ges. 16,1153.

α) Pyridincarbonsäure, Picolinsäure.

$C_5H_4N(COOH)\alpha$.

Diese Säure wurde zuerst von Weidel[38]) im Jahre 1879 aus Thieroelpicolin dargestellt.

Picolin vom Siedepunkt 132—140° wird in eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat in Wasser eingetragen, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abfiltrirt und unter Einleiten von Kohlensäure concentrirt. Hierauf wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt und zur Syrupsdicke eingedampft. Nach dem Erkalten erstarrt der Syrup zu einem Krystallbrei, welcher mit absolutem Alkohol erschöpft wird. Nach dem Abdestilliren und Vertreiben der letzten Mengen Alkohols hinterbleibt das Kalisalz, dessen wässerige Lösung bei 70° mit Kupferacetat versetzt wird. Es fällt sofort picolinsaures Kupfer aus, während das eingedampfte, schwach essigsaure Filtrat auf erneuten Zusatz von Kupferacetat, das nicotinsaure Salz liefert. Die Salze werden mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt.

Die Picolinsäure bildet ein Aggregat von feinen weissen Nadeln, die bei 134,5—136° schmelzen. Sie sublimirt in schönen glänzenden Nadeln, ist geruchlos und von fadem, saurem, hinterher bitterem Geschmack. Mit Säuren wie mit Basen bildet sie Salze.

Auf dieselbe Weise, wie Weidel, erhielt etwas später Ost[39]) die Picolinsäure. Er setzte den Schmelzpunkt für dieselbe bei 136° fest.

Ferner stellten Goldschmidt und Constam[40]) die

---

[38]) Weidel. Ber. chem. Ges. 12,1989.

[39]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,285.

[40]) Goldschmidt und Constam. Ber. chem. Ges. 16,2976.

Säure aus Steinkohlentheerpicolin dar. Ladenburg[41]) oxydirte α-Aethylpyridin und erhielt dabei Picolinsäure und Isonicotinsäure. Er schloss daraus, dass die Base mit γ-Aethylpyridin verunreinigt war. Die beiden Säuren wurden nach der üblichen Methode mittelst der Kupfersalze getrennt.

Scraup und Cobenzl[42]) oxydirten α-Phenylpyridin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und erhielten ein in Wasser leicht lösliches Kalisalz, welches, auf Platinblech erhitzt, intensiv nach Pyridin roch.

Vorsichtig mit Kupferacetat vermischt, schied sich blaues picolinsaures Kupfer aus, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Der Schmelzpunkt der Säure lag zwischen 134 und 136°.

Erhitzt[43]) man Picolinsäure mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 240°, so findet eine glatte Zersetzung in Kohlensäure und Pyridin statt:

$$C_6H_5NO_2 = CO_2 + C_5H_5N.$$

Bei der Reduction[44]) des Natriumsalzes der Picolinsäure mit Natriumamalgam, erhält man eine stickstofffreie Säure, welche sich von der Sorbinsäure durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatomes unterscheidet und als Oxysorbinsäure betrachtet werden kann.

Die Reduction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + H_4 = C_6H_8O_3 + NH_3.$$

Durch Erhitzen mit Phosphorchlorid wird Picolinsäure in gechlorte Picoline verwandelt.

---

[41]) Ladenburg. Ber. chem. Ges. 18,2961.
[42]) Scraup und Cobenzl. Monatshefte. IV. 1883,476.
[43]) Weidel. Ber. chem. Ges. 12,1989.
[44]) Derselbe. Ibid.

Halogenderivate.

Monochlorpicolinsäure[45] $C_5H_3ClN(COOH) + H_2O$ entsteht glatt durch Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff auf Dichlorpicolinsäure bei 140 –150°. Nach Entfernung des Jods und Eindampfen zur Trockene scheidet sich die Säure unter Zusatz von Wasser fast vollständig ab und ist nach einmaligem Umcrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle rein. Sie schmilzt bei 168° und sublimirt bei 100°. Sie crystallisirt mit einem Mol. Wasser, löst sich in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Dieselbe Säure erhielt auch Seyfferth[46]) durch einstündiges Erhitzen von gechlorten Picolinen mit der doppelten Menge 80 %iger Schwefelsäure.

Dichlorpicolinsäure[47]). $C_5H_2Cl_2N(COOH) + H_2O$.

Hexa- und Pentachlorpicolin werden mit 80 %iger Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler gekocht; dabei entweicht viel Salzsäure, und die Lösungen enthalten vorwiegend Dichlorpicolinsäure und Dichloroxypicolinsäure und bei längerem Kochen Monochloroxypicolinsäure. Die schwefelsauren Lösungen werden in Wasser eingetragen, wobei sich die gechlorten Säuren fast vollständig als weisse Krystallmasse abscheiden. Sie werden mit Chloroform ausgekocht; Dichlorpicolinsäure löst sich auf, während die beiden Oxysäuren ungelöst bleiben. Nach Entfernung des Chloroforms wird die Dichlorpicolinsäure aus Wasser umcrystallisirt. Sie crystallisirt mit 1 Mol. Wasser,

---

[45]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,284.
[46]) Seyfferth. Journ. pract. Chem. [2] 34,251.
[47]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,282.

löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, wenig in Aether, leicht in heissem Chloroform. Sie schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung und Bräunung.

Die beiden Oxypicolinsäuren trennt man vermittelst ihrer Kalksalze; man erhitzt mit überschüssigem Calciumcarbonat und filtrirt. Das schwerlösliche Calciumsalz der Dichloroxypicolinsäure bleibt auf dem Filter; das Salz der Monochloroxypicolinsäure geht in Lösung und wird durch Eindampfen und Umcrystallisiren gereinigt. Durch Zersetzen mit Salzsäure erhält man die freien Säuren.

Monochlor-β-oxypicolinsäure. $C_5H\,Cl(OH)(COOH)N + H_2O$ bildet dicke Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Sie schmilzt unter Bräunung und Gasentwickelung bei 257°.

Dichlor-α-oxypicolinsäure. $C_5HCl_2(OH)(COOH)N + H_2O$ crystallisirt in feinen verfilzten Nadeln mit 1 Mol. Wasser und schmilzt bei 282° unter lebhafter Gasentwickelung und Schwärzung.

Oxypicolinsäuren.

Von den drei verschiedenen bekannten Monooxypicolinsäuren, welche als α- β- und γ-Oxypicolinsäure bezeichnet werden, ist nur die Constitution der β-Säure (γ-Oxypicolinsäure) festgestellt.

α-Oxypicolinsäure[48]).

$$C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O$$

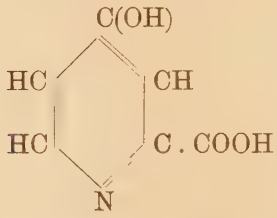
entsteht durch Erhitzen der Dichlor-α-oxypicolinsäure mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 200 210°. Nach Ent-

[48]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,289.

fernung des Jods im Dampfstrom wird eingedampft und der trockene Rückstand mit Wasser versetzt; chlorfreie Oxysäure scheidet sich aus und wird durch Umcrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie crystallisirt mit 1 Mol. Wasser in langen Nadeln und schmilzt bei 267°. Bei stärkerem Erhitzen wird sie unter Bildung anderer Säuren und Abspaltung von Ammoniak verändert.

β-Oxypicolinsäure.

$$C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O$$



γ-Oxypicolinsäure wurde von Ost[49]) durch Erhitzen der Monochlor-β-oxypicolinsäure mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 200° dargestellt. Derselbe erhielt später[50]) beim gelinden Erwärmen von Komansäure mit conc. Ammoniak auf dem Wasserbade eine stickstoffhaltige Säure, die identisch war mit der früher dargestellten β-Oxypicolinsäure.

Sie crystallisirt mit einem Mol. Wasser und schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

γ-Oxypicolinsäure.[51])

$$C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O.$$

Erhitzt man entwässerte Komenaminsäure mit

---

[49]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,291.
[50]) Ost. Ibid. [2] 29,57.
[51]) Bellmann. Journ. pract. Chem. [2] 29,1.

Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid in einer Retorte am Rückflusskühler, so entsteht Monochlor-γ-oxypicolinsäure. Diese lässt man mit Salzsäure und Zinn im Ueberschuss 1—2 Tage lang bei mässiger Temperatur stehen und beendet die Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Die vom ungelösten Zinn abgegossene Flüssigkeit wird zur Trockene verdampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit crystallisirt nach dem Abdampfen γ-Oxypicolinsäure, welche durch Umcrystallisiren gereinigt wird.

Sie crystallisirt mit einem Mol. Wasser, ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Sie schmilzt bei 258° unter Zersetzung.

Dioxypicolinsäure. $C_5H_2(OH)_2N(COOH) + 2H_2O$.
Komenaminsäure.[52])

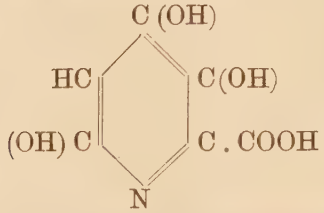
Durch ein- bis zweitägiges Kochen der Komensäure mit wässrigem Ammoniak geht letztere in Komenaminsäure über, welche aus dem niederfallenden Ammoniumsalz durch Zersetzung mit Salzsäure und Umcrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle rein erhalten wird.

Dioxypicolinsäure ist eine sehr beständige Verbindung. Mit concentrirter Salzsäure und Jodwasserstoffsäure kann sie auf 200° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, erst bei 250° fängt sie an, Kohlensäure abzuspalten.

---

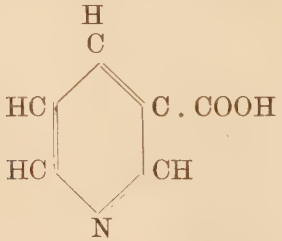
[52]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,268.

Trioxypicolinsäure. $C_5H(OH)_3N(COOH) + H_2O$.[53]
Oxykomenaminsäure.



Löst man Komenaminsäure in verdünnter Schwefelsäure auf und trägt langsam Kaliumpermanganat ein, so crystallisirt nach längerem Stehen Oxykomenaminsäure aus.

β-Pyridincarbonsäure oder Nicotinsäure.
$C_5H_4N(COOH)(\beta)$.



Die Nicotinsäure wurde zuerst, wie schon oben erwähnt, von Huber[54] aus Nicotin durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellt. Er hielt sie jedoch zuerst für eine Amidosäure.

Ueber die Hubersche Säure finden sich in einer grösseren Abhandlung von Weidel[55] eingehende Notizen. Letzterer oxydirte Nicotin mit Salpetersäure

---

[53]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,265.

[54]) Huber. Ber. chem. Ges. 3,849. Ann. Chem. Pharm. 141,271.

[55]) Weidel. Ann. Chem. Pharm. 165,328.

und identificirte die so erhaltene Säure mit derjenigen von Huber, theilt ihr aber die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ zu.

Erst von Laiblin[56]) wurde ihre Natur als Monocarbonsäure erkannt. Er oxydirte vollkommen farbloses, bei 240 - 242° siedendes Nicotin, welches er sich aus mehreren Centnern Tabak hergestellt hatte, mit Kaliumpermanganat und stellte fest, dass die entstandene Säure identisch sei mit der von Weidel dargestellten und dass ihr die Formel $C_6H_5NO_2$ zukomme.

Die Darstellung der Nicotinsäure aus Thieröl-picolin[57]) ist bereits oben bei der Bereitung der Picolinsäure beschrieben worden.

Otto Fischer[58]) gelang es, auf dem Umwege durch die β-Pyridinsulfonsäure und das β-Cyanpyridin zur Nicotinsäure zu gelangen.

Er kochte Pyridin mit dem 3—4 fachen Gewicht reiner conc. Schwefelsäure 30—40 Stunden lang und führte so den grössten Theil des Pyridins in eine Sulfosäure über. Aus dem Bariumsalz derselben, durch Neutralisation mit Barythydrat dargestellt, erhält man mit Natriumcarbonat das Natriumsalz als kleine, undeutliche Warzen, die sehr leicht in Wasser löslich sind.

Durch Destillation des bei 100° getrockneten Natriumsalzes mit reinem Kaliumcyanid erhält man Cyanpyridin, welches dann durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 110—120° in Nicotinsäure übergeführt wird.

Nicotinsäure schmilzt bei 228—229° und sublimirt vollständig. Sie crystallisirt in weissen Nadeln von stark saurem Geschmack, ist schwer löslich in

---

[56]) Laiblin. Ber. chem. Ges. 10,2136.
[57]) Weidel. Ber. chem. Ges. 12,1989.
[58]) Otto Fischer. Ber. chem. Ges. 15,62.

kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sie bildet mit Säuren und mit Basen Salze.

Bei zahlreichen Reactionen ist die Nicotinsäure ausserdem noch erhalten worden.

So oxydirte Laiblin[59]) Bromnicotin mit Kaliumpermanganat und erhielt 90 % der theoretischen Ausbeute an Nicotinsäure.

Ferner erhält man sie aus synthetischem β-Picolin von Zanoni[60]), bei der Oxydation von β-Phenylpyridinmonocarbonsäure[61]), Phenylpyridylketon[62]) und m-Dipyridyl[63]).

Aber nicht nur durch Oxydation, sondern auch durch Reduction entsteht Nicotinsäure.

So liessen Pechmann und Welsh[64]) Zinn und Salzsäure auf Chlornicotinsäure einwirken.

Man erwärmt die Mischung so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Hierauf verjagt man die überschüssige Salzsäure, nimmt den Rückstand in Wasser auf, entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und kocht, nachdem man mit Soda alkalisch gemacht hat, mit Kupferacetat. Der blaugrüne Niederschlag von nicotinsaurem Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat crystallisiren nach dem Eindampfen feine Nädelchen, welche bei 229° schmelzen und sich in allen Reactionen mit Nicotinsäure identisch erweisen.

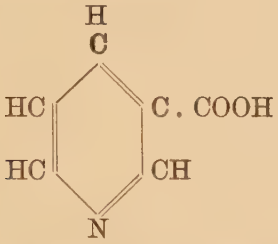
---

[59]) Laiblin. Bull. soc. chem. 1880 [2] 151.
[60]) Ber. chem. Ges. 15 (Refer.) 528.
[61]) Scraup und Cobenzl. Monatshefte 1883,436.
[62]) Bernthsen und Methegang. Ber. chem. Ges. 20,1208.
[63]) Scraup und Wortmann. Monatshefte 1883,569.
[64]) Pechmann und Welsh. Ber. chem. Ges. 17,2384.

Endlich entsteht Nicotinsäure häufig aus den Polycarbonsäuren, welche eine Carboxylgruppe in der β-Stellung haben, durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung.

Halogenderivate.

α′-Chlornicotinsäure[65]).



Oxynicotinsäure wird mit Phosphoroxychlorid unter Hinzufügung von drei Mol. Chlorphosphor allmählig auf 120—130° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird in Eiswasser eingetragen, woraus sich die gechlorte Säure als voluminöse Krystallmasse abscheidet. Durch Umcrystallisiren aus heissem Wasser wird sie gereinigt. Sie bildet glänzende Blättchen, welche bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

Dichlornicotinsäure[66]). $C_5H_2Cl_2N(COOH)$.

Fünf Mol. Phosphorpentachlorid lässt man bei 250–270° im zugeschmolzenen Rohr auf Nicotinsäure einwirken, zerlegt das Product mit Wasser und destillirt rasch im Dampfstrom. Die im Rückstand befindliche Dichlornicotinsäure wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das in Destillat befindliche Oel erwärmt man mit 80 %iger Schwefelsäure und giesst es in Wasser, wodurch Chloroxynicotinsäure ausfällt. Die

---

[65]) Pechmann und Welsh. Ber. chem. Ges. 17,2384.

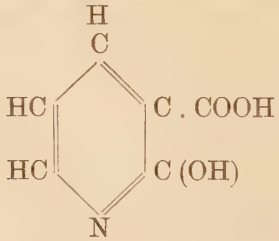
[66]) Seyfferth. Journ. pract. Chem. [2] 34,262.

in Lösung befindliche Dichlornicotinsäure wird durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Sie crystallisirt in weissen zu Warzen gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkt 138°. Ihr Aethylaether bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 50° schmelzen. Er ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Bromnicotinsäure[67]). $C_5H_3BrN(COOH)$ entsteht beim Erhitzen von Brompyridindicarbonsäure, welche durch Oxydation von Bromchinolin mit Kaliumpermanganat dargestellt wird, über ihren Schmelzpunkt. Es entweicht dabei Kohlensäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 183°.

Oxyderivate.

α-Oxy-Nicotinsäure[68]). $C_6H_5NO_3$.



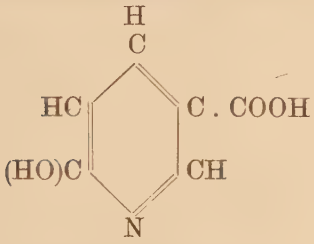
Erhitzt man α-Oxyisocinchomeronsäure mit Eisessig, dem etwa 2% Essigsäureanhydrid zugesetzt sind, 3—4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 210°, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne glänzende Krystallnadeln ab. Beim Oeffnen der Röhre entweicht etwas Kohlensäure. Das Zersetzungsprodukt ist α-Oxynicotinsäure, welche aus Wasser umcrystallisirt wird. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sie schmilzt unzersetzt bei 256°.

---

[67]) Claus und Collischon. Ber. chem. Ges. 19,2763.

[68]) Weidel und Strache. Monatshefte 1886,289.

α′-Oxy-Nicotinsäure[69]. $C_6H_5NO_3$



entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus Oxychinolinsäure beim Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr auf 200°.

Ferner wurde sie von Pechmann und Welsh[70] durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäure erhalten Ein Theil Cumalinsäuremethylaether wird in 15 Theile kaltes 15 %iges Ammoniak eingetragen, fünf Minuten lang gekocht und die Oxynicotinsäure durch conc. Salzsäure ausgefällt.

Die Bildung erfolgt in 2 Phasen. In der ersten Phase addiren sich die Elemente des Ammoniaks an die Cumalinsäure, wodurch dieselbe unter Sprengung des Lactonringes in eine Amidosäure, die Cumalaminsäure übergeführt wird:

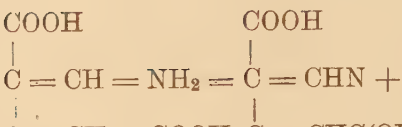
$$\begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{C = CH} \\ | \\ \mathrm{CH = CH - CO} \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \\ \mathrm{O} \\ | \\ \end{array} + \mathrm{NH_3} = \begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{C = CH - NH_2} \\ | \\ \mathrm{CH = CH - COOH} \end{array}$$

In der zweiten Phase liefert die Cumalaminsäure unter Wasserabspaltung ihr Lactim, die Oxynicotinsäure:

---

[69]) Königs und Geigy. Ber. chem. Ges. 17,589. Feer und Königs. Ibid. 18,2394

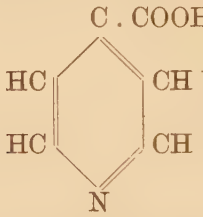
[70]) Pechmann und Welsh. Ber. chem. Ges. 17,2384.



Die Säure ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 303° unter Zersetzung schmelzen.

γ-Pyridincarbonsäure oder Isonicotinsäure.

$C_5H_4N(COOH)(\gamma)$.



Diese dritte von den Pyridinmonocarbonsäuren, welche ihre Carboxylgruppe in der γ-Stellung hat, wurde zuerst von Scraup[71]) im Jahre 1879 durch vorsichtiges Erhitzen von Pyridintricarbonsäure über ihren Schmelzpunkt dargestellt und kurze Zeit darauf von Hogewerff und van Dorp[72]), die ihr den Namen Pyrocinchomeronsäure gaben.

Sie ensteht ferner aus Berberonsäure[73]) d. i. α-β-γ-Pyridincarbonsäure, durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade.

Auch beim Erhitzen der Lutidinsäure[74]) auf 245° in einem schwachen Wasserstoffstrom erhält man die Isonicotinsäure.

---

[71]) Scraup. Ber. chem. Ges. 12,2331.

[72]) Hogewerff und van Dorp. Ber. chem. Ges. 13,61.

[73]) Fürth. Monatshefte 1881,416.

[74]) Ladenburg und Roth. Ber. chem. Ges. 18,917.

Die in γ-Stellung alkylirten Pyridinbasen geben die Säure durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat.

So wurde sie dargestellt aus dem im Steinkohlentheer vorkommenden Pikolin[75]), aus Thieröllutidin[76]), aus γ-Aethylpyridin[77]), aus γ-Phenylpyridin[78]), und endlich aus γ-Dipyridyl und Isonicotin[79]).

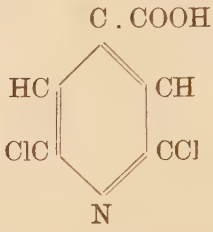
Zur Darstellung der Isonicotinsäure oxydirt man nach Weidel und Herzig[80]) die zwischen 150 und 160° siedenden basischen Oele des animalischen Theers bei einer Temperatur von 60—70°. Die dabei entstehenden Säuren werden durch Ueberführen in ihre Bleisalze vermittelst Bleicarbonat getrennt. Beim Erkalten scheiden sich lutidinsaures und isocinchomeronsaures Blei aus, während die Bleisalze der Nicotin- und Isonicotinsäure in Lösung bleiben. Sie werden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die freien Säuren durch Umcrystallisiren und Verwandlung in ihre Bleisalze gereinigt und durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt.

Isonicotinsäure crystallisirt in microscopischen Nadeln, ist in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol sehr wenig löslich, in heissem Wasser etwas leichter. Der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen wurde von Weidel bei 309,5 beobachtet. Nach Scraup schmilzt sie bei 305°, nach Voigt bei 303°. Unter gewöhnlichem Druck verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen und sublimirt in kleinen Tafeln.

---

[75]) Ost. Journ. pract. Chem. [2] 27,257.
[76]) Weidel und Herzig. Monatshefte. 1880,1
[77]) Ladenburg. Ber. chem. Ges. 18,2961.
[78]) Hantzsch. Ber. chem. Ges. 17,1512.
[79]) Weidel und Russo. Monatshefte 1882,850.
[80]) Weidel und Herzig. Monatshefte 1880,1.

Von den Halogenderivaten ist die **Dichlorisonicotinsäure** bekannt. Nach Behrmann und A. W.



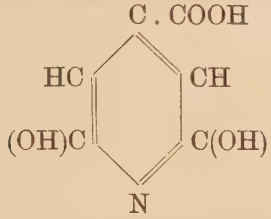
Hofmann[81]) erhitzt man Citrazinsäure mit Phosphorpentachlorid, dem man zur Verflüssigung etwas Phosphoroxychlorid zugesetzt hat, 3—4 Stunden lang im geschlossenen Rohr bei 250°. Nach Oeffnen des Rohrs und Verflüchtigung des Phosphoroxychlorids bleibt ein stechend riechendes Oel zurück, welches sich in viel heissem Wasser zum grössten Theil löst. Nach dem Filtriren und Erkalten bilden sich gelbliche Krystalle, welche durch Umcrystallisiren aus Wasser oder Alkohol farblos erhalten werden.

Dichlorisonicotinsäure bildet farblose Blättchen, welche bei 210° schmelzen. Sie löst sich wenig in kaltem, leichter, aber doch nur sehr wenig in heissem Wasser, mässig in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol und sehr leicht in Aether. Von conc. Schwefelsäure wird sie aufgenommen, durch Wasser aber wieder unverändert ausgefällt. Erhitzt man sie mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden lang bei einer Temperatur von 170 -180°, so geht sie in Isonicotinsäure über. Macht man dieselbe Operation mit Zusatz von etwas gewöhnlichem Phosphor, so wird sie zu γ-Picolin reducirt.

---

[81]) Behrmann u A. W. Hofmann. Ber. chem. Ges. 17,2681.

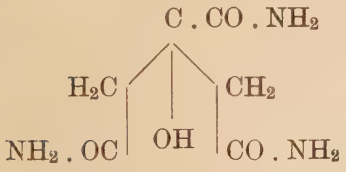
Dioxyisonicotinsäure oder Citrazinsäure.



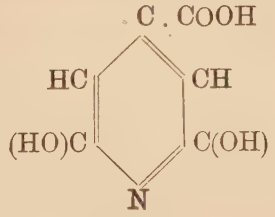
Diese, mit der Komenaminsäure isomere Verbindung wurde zuerst von Behrmann und Hofmann[82]) aus den Amiden der Citronensäure erhalten.

Uebergiesst man Citramid mit dem 4—5 fachen Gewicht 70—75 %iger Schwefelsäure und erhitzt auf 130°, so bildet sich schnell eine klare Lösung. Nach dem Erkalten giesst man sie in das 3—4 fache Volum. Wasser. Es scheidet sich bald die Citrazinsäure in Gestalt eines gelblichen Pulvers aus, welches, um es rein zu erhalten, nur mit Wasser gewaschen werden braucht.

Durch folgende Formel wird die Bildung der Citrazinsäure aus Citramid veranschaulicht:



Citramid.



Citrazinsäure.

Die beiden Citraminsäuren, Citrodiaminsäure und Citromonaminsäure erleiden unter dem Einfluss von Schwefelsäure dieselbe Umbildung.

---

[82]) Behrmann und Hofmann. Ber. chem. Ges. 17,2681.

1. Aus dem Citramid spaltet sich Ammoniak,
2. aus Citrodiaminsäure Ammoniak und Wasser und
3. aus Citromonaminsäure Wasser ab.

1. $C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$.
2. $C_6H_{10}N_2O_5 = C_6H_5NO_4 + NH_3 + H_2O$.
3. $C_6H_9NO_6 = C_6H_5NO_4 + 2H_2O$.

Die Citrazinsäure bildet ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches sich in siedendem Wasser nur wenig löst. In siedender conc. Salzsäure löst sich die Säure nur spärlich auf und fällt nach dem Erkalten aus. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet sie sich unter Wasserzusatz unverändert ab. Die alkalische Lösung wird an der Luft schnell blau. Eine heisse, neutrale Kalium- oder Natriumnitritlösung wird durch ein Stäubchen der Säure tief blau gefärbt. Sie zersetzt sich, ohne zu schmelzen, erst über 300°. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie zu Tricarballylsäure reducirt. Mit Phosphorpentachlorid wird sie, wie oben beschrieben, in Dichlorisonicotinsäure verwandelt.

Betrachtet man die Verschiedenheiten der Eigenschaften der drei Pyridinmonocarbosäuren, so ist es auffallend, dass die Picolinsäure, deren Carboxylgruppe dem Stickstoffatom benachbart ist, den niedrigsten Schmelzpunkt und die grösste Löslichkeit in Wasser besitzt. Die Isonicotinsäure, deren Carboxylgruppe am entferntesten vom Stickstoffatom ist, besitzt den höchsten Schmelzpunkt und die geringste Löslichkeit in Wasser. Die Nicotinsäure, deren Carboxylgruppe sich in mittlerer Entfernung vom Stickstoffatom befindet, steht auch in Bezug auf den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Wasser in der Mitte.

Das Nitril dieser letzten Säure, der Nicotinsäure, ist es, welches uns hier besonders interessirt. Auf Anregung des Herrn Professor Tiemann habe ich es unternommen, die Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Nitril zu beobachten und das hierbei resultirende Amidoxim durch seine Salze und Derivate näher zu characterisiren.

Zur Darstellung des β-Cyanpyridins benutzte ich die Vorschrift von Otto Fischer.[83])

Zu 250 g Pyridin, bezogen von C. A. F. Kahlbaum, liess ich allmählig unter Abkühlung mit Eiswasser 1 Kilo reine conc. Schwefelsäure fliessen. Hierauf kochte ich die Mischung 40 Stunden lang am Rückflusskühler, goss sie nach dem Erkalten in viel Wasser und neutralisirte die Schwefelsäure mit Kalk. In die so erhaltene, vom Gyps abfiltrirte Lösung von pyridinsulfosaurem Kalk leitete ich, behufs Entfernung des überschüssigen Kalkhydrats Kohlensäure ein, filtrirte vom kohlensauren Kalk ab und concentrirte das Filtrat. Durch genaues Neutralisiren mit Natriumcarbonat und nach Filtriren und Abdampfen der Lösung bis zur Syrupsconsistenz, erhielt ich, nach dem Erkalten, ein gelblich gefärbtes Salz, welches auf Thontellern getrocknet wurde. Nach dem Umcrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol erhielt ich ein weisses, in kleinen Warzen crystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Natriumsalz der Pyridinsulfonsäure.

Das bei 100° getrocknete und fein pulverisirte Salz mischte ich sorgfältig mit dem dritten Theil

---

[83]) Otto Fischer. Ber. chem. Ges. 15,62.

reinen Kaliumcyanids und destillirte es portionsweise aus kleinen Retorten.

Um einigermassen gute Ausbeuten zu erzielen, durfte ich die Temperatur nur ganz allmählig steigen lassen. Es ging ein helles Oel über, welches zum grossen Theil schon im Retortenhals erstarrte.

Das Destillat wurde mit Natronlauge versetzt und mit Aether erschöpft. Letzterer hinterliess beim Verdunsten einen Brei von Krystallen, welcher durch Auspressen von öligen Beimengungen befreit und aus Ligroïn umcrystallisirt wurde.

Das Cyanpyridin schmilzt bei 48—49°, ist leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, etwas schwerer in Ligroïn.

Experimenteller Theil.

Nicotenylamidoxim.

$$C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix}$$

β-Cyanpyridin wurde in concentrirter wässeriger Lösung mit ebenfalls concentrirten wässerigen Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und crystallisirtem Natriumcarbonat in aequivalenten Mengen zusammen gegeben.

Durch achtstündiges Digeriren in Verschlussflaschen bei 70° erfolgte nach der von F. Tiemann[84]) gefundenen Reaction die Bildung des Amidoxims.

Das Mengenverhältniss wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2C_5H_4N \cdot CN + 2NH_2OH \cdot HCl + Na_2CO_3$$
$$= 2C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + 2NaCl + H_2O + CO_2.$$

Die Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft und der aus Nicotenylamidoxim und Kochsalz bestehende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Amidoxim wurde aus heissem Chloroform umcrystallisirt.

---

[84]) F. Tiemann. Ber. chem. Ges. 17,128.

Nicotenylamidoxim schmilzt, ohne sich zu zersetzen, glatt bei 128°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Alkalien und Säuren, schwer in Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Mit Eisenchlorid giebt es die bekannte rothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung den für die meisten Amidoxime characteristischen, schmutzig braungrünen Niederschlag.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1840 gr. Substanz gaben 0,3532 gr. Kohlensäure und 0,0882 gr. Wasser.

II. 0,1195 gr. Substanz gaben bei 25° und 762 mm. Druck 32,6 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_6	= 72	= 52,55 %	52,35	-
H_7	= 7	= 5,11 „	5,32	—
N_3	= 42	= 30,65 „	—	30,64
O	= 16	= 11,69 „	—	—
	137	100,00 %		

Da der Pyridinkern des Nicotenylamidoxims basischer Natur ist, so lag die Vermuthung nahe, dass das salzsaure Salz desselben 2 Mol. Salzsäure enthalten würde.

Ich stellte das salzsaure Nicotenylamidoxim, da ich es durch Eindampfen mit Salzsäure nicht rein erhalten konnte, dar, indem ich in die absolut wasserfreie ätherische Lösung des Nicotenylamidoxims trockenes Salzsäuregas einleitete. Es schied sich dabei das salzsaure Salz als weisse Krystallmasse aus. Es bildete sehr zerfliessliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind und bei 171° schmelzen.

Die Vermuthung, dass es sich mit 2 Mol. Salz-

säure verbindet, wurde durch die Analyse bestätigt, welche folgendes Resultat ergab:

0,2061 gr. Substanz gaben 0,2816 gr. Ag Cl.

Theorie:	Versuch:
$Cl_2 = 71 = 33{,}81\ \%$	33,80 %

Die wässerige conc. Lösung des salzsauren Nicotenylamidoxims giebt mit Platinchlorid ein in gelben Plättchen crystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich ist.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1200 gr. Substanz gaben 0,0424 gr. metallisches Platin.

Theorie:	Versuch:
$Pt = 194{,}5 = 35{,}58\ \%$	35,33 %

Das Salz entspricht also der Formel:

$$C_5H_4N \cdot C \lessdot \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} \cdot H_2PtCl_6.$$

Mit Zinntetrachlorid und Quecksilberchlorid giebt die wässerige Lösung des Nicotenylamidoxims keine Niederschläge.

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Kupferacetat das Kupfersalz gefällt, welches in Ammoniak und Salzsäure löslich, in Wasser unlöslich ist.

Das Silbersalz ist weiss und schwärzt sich am Licht; es ist löslich in Ammoniak, unlöslich in Wasser.

Acetylnicotenylamidoxim.

$$C_5H_4N \cdot C \lessdot \begin{matrix} NO \cdot CO \cdot CH_3 \\ NH_2. \end{matrix}$$

Bringt man äquivalente Mengen fein pulverisirtes Nicotenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid zusammen, so entsteht unter Selbsterwärmung der Mischung ein in kurzer Zeit fest werdender Brei.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot C \begin{cases} NOH \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CH_3—CO \\ CH_3—CO \end{matrix} > O$$

$$= C_5H_4N \cdot C \begin{cases} NO \cdot CO \cdot CH_3 \\ NH_2 \end{cases} + CH_3COOH.$$

Man zerreibt alsdann die Masse, neutralisirt die bei der Reaction gebildete Essigsäure mit Natriumcarbonat und saugt den Rückstand ab.

Durch Umcrystallisiren aus Chloroform erhält man das Acetylproduct rein. Es schmilzt bei 143°, ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform, etwas schwerer in Wasser, Aether und Ligroïn.

Die Resultate der Analysen waren folgende:

I. 0,2839 gr. Substanz gaben 0,5564 gr. Kohlensäure und 0,1320 gr. Wasser.

II. 0,1901 gr. Substanz gaben bei 17° und 750 mm. Druck 39,5 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_8	= 96 =	53,63 %	53,45	—
H_9	= 9 =	5,03 „	5,16	—
N_3	= 42 =	23,46 „	—	23,77
O_2	= 32 =	17,88 „	—	—
	179	100,00 %		

Erhitzt man Acetylnicotenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt oder kocht man es mit Wasser, so spaltet sich ein Mol. Wasser ab, und es bildet sich das in Folgendem weiter behandelte:

Nicotenylazoxim-aethenyl.

$$C_5H_4N \cdot C \begin{cases} NO \\ N \end{cases} > C \cdot CH_3$$

Ich erhitzte das Acetylnicotenylamidoxim zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig auf dem Sandbade und

erhielt auf diese Weise ein Sublimat, welches sich sofort zur Analyse eignete.

Nicotenylazoxim-aethenyl schmilzt bei 109° und ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Säuren. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen.

Die Zahlen, welche die Elementaranalyse gab, waren folgende:

I. 0,1759 gr. Substanz gaben 0,3741 gr. Kohlensäure und 0,0700 gr. Wasser.

II. 0,1720 gr. Substanz gaben bei 17° und 756 mm. Druck 38,5 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_8	= 96 =	59,62 %	59,55	—
H_7	= 7 =	4,35 „	4,42	—
N_3	= 42 =	26,08 „	—	25,98
O	= 16 =	9,95 „	—	—
	161	100,00 %		

Das salzsaure Salz bildet kleine, weisse in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz fällt aus der conc. wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in schönen gelben Nadeln aus, welche in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässerigen conc. Lösung des salzsauren Salzes einen aus feinen weissen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Mit Zinntetrachlorid erhielt ich keine Fällung.

Benzoyl-nicotenylamidoxim.

$$C_5H_4N \cdot C \lessdot \begin{matrix} NO \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Zur Darstellung des Benzoylderivats wurde das

Nicotenylamidoxim in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, und der berechnete Gewichtstheil Benzoylchlorid zugesetzt. Die Mischung erwärmte sich und der Benzoylkörper schied sich sofort am Boden des Gefässes als körnige Masse ab.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5CO \cdot Cl + NaOH$$

$$= C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NO \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + NaCl + H_2O$$

Alsdann schüttelt man so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak filtrirt man den Körper ab, wäscht ihn mit Wasser und crystallisirt ihn aus heissem Alkohol um. Man erhält ihn in weissen Blättchen, welche bei 190° schmelzen. Er wird leicht aufgenommen von Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig von Aether und Wasser, gar nicht von Ligroïn. Durch Säuren wird er gelöst und durch Alkalien gefällt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1429 gr. Substanz gaben 0,3378 gr. Kohlensäure und 0,0591 gr. Wasser.

II. 0,1252 gr. Substanz gaben bei 15° und 757 mm. Druck 19 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{13}	= 156 =	64,73 %	64,47	—
H_{11}	= 11 =	4,56 „	4,59	—
N_3	= 42 =	17,43 „	—	17,65
O_2	= 32 =	13,28 „	—	—
	241	100,00 %		

Erhitzt man Benzoyl-nicotenylamidoxim über

seinen Schmelzpunkt, so erhält man ein Sublimat, welches bei 139° schmilzt; es ist dies das

Nicotenylazoxim-benzenyl.

$$C_5H_4N \cdot C \lessgtr \begin{matrix} NO \\ N \end{matrix} \gtrless C \cdot C_6H_5$$

Kocht man Benzoylnicotenylamidoxim einige Zeit lang mit Wasser, so verändert sich der Körper unter Wasserabspaltung. Er wird abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umcrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 139°.

Nicotenylazoxim-benzenyl ist löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1361 gr. Substanz gaben 0,3486 gr. Kohlensäure und 0,0522 gr. Wasser.

II. 0,1169 gr. Substanz gaben bei 18° und 753 mm. Druck 19,5 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{13}	= 156 =	69,95 %	69,85	—
H_8	= 9 =	4,04 „	4,26	—
N_3	= 42 =	18,83 „	—	19,07
O	= 16 =	7,18 „	—	—
	223	100,00 %		

Das salzsaure Salz des Nicotenylazoxim-benzenyls bildet kleine weisse Nadeln, welche in Alkohol löslich sind. Gegen Wasser sind sie unbeständig.

Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid bildet es schwer lösliche Doppelsalze. Mit Zinntetrachlorid geht es keine Verbindung ein.

Nicotenylazoxim-propenyl-ω-carbonsäure.

$$C_5H_4N \cdot C \lessgtr \begin{matrix} NO \\ N \end{matrix} \gtrless C \cdot CH_2—CH_2 \cdot COOH$$

Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von gleichen Molekülen Nicotenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid auf 100° entstand unter Aufschäumen eine braune Masse. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse ruhig fliesst. Man lässt erkalten, kocht die Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt vom Ungelösten ab und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umcrystallisirt wird.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot C \lessgtr \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{matrix} > O$$

$$= C_5H_4N \cdot C \lessgtr \begin{matrix} NO \\ N \end{matrix} \gtrless C \cdot CH_2—CH_2 \cdot COOH$$

Nicotenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure schmilzt bei 178°. Sie ist löslich in Wasser, Aceton und Alkohol; von Aether, Chloroform und Benzol wird sie schwer aufgenommen, gar nicht von Ligroïn.

Auf Lacmus reagirt sie sauer. Sie bildet sowohl mit Säuren wie mit Alkalien Salze.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2469 gr. Substanz gaben 0,4921 gr. Kohlensäure und 0,0928 gr. Wasser.

II. 0,2342 gr. Substanz gaben bei 21° und 765 mm. Druck 39 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{10}	= 120	= 54,79 %	54,44	—
H_9	= 9	= 4,11 „	4,17	—
N_3	= 42	= 19,18 „	—	19,12
O_3	= 48	= 21,92 „	—	—
	219	100,00 %		

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure wird durch Silbernitrat das Silbersalz in sternförmig gruppirten Nadeln gefällt, welche sich am Lichte schwärzen. Es ist löslich in Ammoniak.

Das Kupfersalz ist grün und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich.

Nicotenyl-phenyluramidoxim.

$$C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NOH \\ NH—CO—NH—C_6H_5 \end{matrix}$$

Trägt man fein pulverisirtes Nicotenylamidoxim in die berechnete Menge Carbanil ein, so erfolgt sofort Erwärmung, und es resultirt ein festes Produkt, welches man durch mehrmaliges Umcrystallisiren aus heissem Chloroform in feinen Nadeln erhält.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + CO = N - C_6H_5$$

$$= C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NOH \\ NH—CO - NH—C_6H_5 \end{matrix}$$

Nicotenylphenyluramidoxim schmilzt bei 167°. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol, Aether, Aceton, unlöslich in Ligroïn, Säuren und Alkalien.

Durch die Elementaranalyse kam ich zu folgenden Zahlen:

I. 0,2111 gr. Substanz gaben 0,4691 gr. Kohlensäure und 0,0899 gr. Wasser.

II. 0,1854 gr. Substanz gaben bei 18° und 769 mm. Druck 34,5 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{13} =	156 =	60,93 %	60,60	—
H_{12} =	12 =	4,68 „	4,73	—
N_4 =	56 =	21,88 „	—	22,30
O_2 =	32 =	12,51 „	—	—
	256	100,00 %		

Nicotenylamidoxim-kohlensäure-aethylaether.

$$C_5H_4N \cdot C \begin{matrix} NO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Lässt man zu einer Auflösung von 3 Mol. Nicotenylamidoxim in absolutem Aether 2 Mol. Chlorkohlensäureaethylaether tropfenweise unter beständigem Umschütteln fliessen, so scheiden sich sofort Oeltröpfchen aus, die alsbald zu Krystallen von salzsaurem Nicotenylamidoxim erstarren. Die Verbindung, welche in der Lösung entstanden ist, hat an Stelle des Wasserstoffatoms der Oximidogruppe des Nicotenylamidoxims den Rest $CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Man filtrirt von dem salzsauren Salz ab und dampft das Filtrat ein. Durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroïn erhält man den Aether als weisse Masse vom Schmelzpunkt 136°.

Er ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Säuren, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1521 gr. Substanz gaben 0,2881 gr. Kohlensäure und 0,0753 gr. Wasser.

II. 0,1921 gr. Substanz gaben bei 17° und 759 mm. Druck 33,5 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche: I.	Versuche: II.
C_9	= 108	= 51,67 %	51,65	—
H_{11}	= 11	= 5,26 „	5,50	—
N_3	= 42	= 20,09 „	—	20,19
O_3	= 48	= 20,98 „	—	—
	209	100,00 %		

Nicotenylazosulfim-carboanilid.

$$C_5H_4N \,.\, C \leqslant \begin{matrix} NS \\ N \end{matrix} \geqslant C \,.\, NH \,.\, C_6H_5$$

Ursprünglich war es meine Absicht, ein Nicotenylphenylthiouramidoxim darzustellen, auf dieselbe Weise, wie es Paul Krüger gelungen ist, das Benzenylphenylthiouramidoxim zu erhalten.[85])

Ich trug fein pulverisirtes Nicotenylamidoxim in die äquivalente Menge Phenylsenföl ein, und da nach längerem Stehen noch keine Reaction eintrat, so erwärmte ich die Mischung ganz gelinde auf dem Wasserbade. Unter plötzlichem Aufschäumen erhitzte sie sich sehr stark und erstarrte zu einer festen Masse.

Durch mehrmaliges Umcrystallisiren aus heissem Benzol erhielt ich einen in weissen Nadeln crystallisirenden Körper, der sich an der Luft etwas röthlich färbte.

Aus den Zahlen, welche mir die Analysen ergaben,

---

[85]) Paul Krüger. Ber. chem. Ges. 18,1060.

konnte ich mit Bestimmtheit schliessen, dass der vorliegende Körper die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_4S$ und nicht $C_{13}H_{12}N_4OS$ hatte.

I. 0,2060 gr. Substanz gaben 0,4621 gr. Kohlensäure und 0,0769 gr. Wasser.

II. 0,1101 gr. Substanz gaben bei 16° und 751 mm. Druck 21 ccm. Stickstoff.

III. 0,1161 gr. Substanz gaben 0,1078 gr. Baryumsulfat.

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
C_{13}	= 156 =	61,41 %	61,18	—	—
H_{10}	= 10 =	3,93 „	4,14	—	—
N_4	= 56 =	22,08 „	—	22,06	—
S	= 32 =	12,58 „	—	—	12,72
	254	100,00 %			

Trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, ein Nicotenylphenylthiouramidoxim darzustellen; ich erhielt stets das Condensationsprodukt.

Nach F. Tiemann[86]) wird das Benzenylphenylthionramidoxim in eine sehr beständige schwefelhaltige Verbindung umgewandelt, wenn man es in Chloroformlösung mit überschüssigem Phenylsenföl kocht.

Ich erhitzte[87]) ein Mol. Nicotenylamidoxim mit 2 Mol. Phenylsenföl in Chloroformlösung zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit trat eine heftige Schwefelwasserstoffentwickelung auf, welche erst nach dreissigstündigem Kochen nachliess. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Chloroformlösung lange Nadeln

---

[86]) F. Tiemann. Ber. chem. Ges. 1891,375.

[87]) Hermann Koch. Ber. chem. Ges. 1891,394.

aus, welche durch Umcrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Der so dargestellte schwefelhaltige Körper erwies sich als völlig identisch mit dem durch Zusammenschmelzen von Phenylsenföl und Nicotenylamidoxim erhaltenen Nicotenylazosulfim-carboanilid.

Die Analysen ergaben darauf passende Zahlen:

I. 0,2024 gr. Substanz gaben 0,4538 gr. Kohlensäure und 0,0784 gr. Wasser.

II. 0,1455 gr. Substanz gaben bei 20° und 753,5 mm. Druck 28 ccm. Stickstoff.

III. 0,1504 gr. Substanz gaben 0,1385 gr. Baryumsulfat.

Theorie:			Versuche: I.	II.	III
C_{13}	= 156	= 61,41 %	61,15	—	—
H_{10}	= 10	= 3,93 „	4,30	—	—
N_4	= 56	= 22,08 „	—	21,93	—
S	= 32	= 12,58 „	—	—	12,65
	254	100,00 %			

Nicotenylazosulfimcarboanlid schmilzt bei 241°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in Aether und Aceton. Von Säuren wird es leicht aufgenommen und durch Alkalien gefällt.

Nicotenylamidoxim-benzylaether.

$$C_5H_4N \cdot C \begin{cases} NO \cdot CH_2—C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

In die Lösung äquivalenter Mengen Nicotenylamidoxim in Natriumalkoholat trägt man Benzylchlorid in dem berechneten Verhältniss ein und digerirt bei mässiger Wärme einige Stunden am Rückflusskühler.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl + C_2H_5ONa$$

$$= C_5H_4N \cdot C \leqslant \begin{matrix} NO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH + NaCl .$$

Die Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, und das Filtrat zur Trockene verdampft. Es hinterblieb eine rothbraune Masse, welche mit absolutem Aether extrahirt wurde; die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Krystalle wurden aus Ligroïn umcrystallisirt.

Durch die Elementaranalyse kam ich zu folgenden Zahlen:

I. 0,1497 gr. Substanz gaben 0,3761 gr. Kohlensäure und 0,0821 gr. Wasser.

II. 0,1623 gr. Substanz gaben bei 20° und 758,5 mm. Druck 26,5 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{13}	= 156 =	68,72 %	68,52	—
H_{13}	= 13 =	5,73 „	6,09	—
N_3	= 42 =	18,50 „	—	18,72
O	= 16 =	7,05 „	—	—
	227	100,00 %		

Der Körper crystallisirt aus Ligroïn in Nadeln, welche bei 80° schmelzen. Er ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Von Säuren wird er aufgenommen, dagegen nicht von Alkalien.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit ist im Anfang des Sommersemesters 1890 begonnen und am Schluss des Wintersemesters 1891 im ersten chemischen Laboratorium der Berliner Universität beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Tiemann, für die liebenswürdige Unterstützung und das ausserordentliche Wohlwollen, welches er mir während meiner Studienzeit und auch bei der Anfertigung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Berlin, den 15. August 1891.

Der Verfasser.